

(19) 日本国特許庁 (J P)

再公表特許 (A 1)

(11) 国際公開番号

W O 9 8 / 3 3 2 2 7

発行日 平成12年6月27日 (2000.6.27)

(43) 国際公開日 平成10年7月30日 (1998.7.30)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

4/02

4/60

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 40 頁)

出願番号 特願平10-531811  
 (21) 国際出願番号 P C T / J P 9 8 / 0 0 1 8 7  
 (22) 国際出願日 平成10年1月20日 (1998.1.20)  
 (31) 優先権主張番号 特願平9-28563  
 (32) 優先日 平成9年1月27日 (1997.1.27)  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)  
 (31) 優先権主張番号 特願平9-29743  
 (32) 優先日 平成9年1月28日 (1997.1.28)  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 鐘紡株式会社  
 東京都墨田区墨田5丁目17番4号  
 (72) 発明者 安東 信雄  
 大阪府大阪市都島区友洲町1丁目6番3-403号  
 (72) 発明者 山口 正起  
 大阪府八尾市波川町4丁目6番2号  
 (72) 発明者 木下 肇  
 大阪府大阪市都島区友洲町1丁目6番4-402号  
 (72) 発明者 矢田 静邦  
 兵庫県加古郡播磨町宮西2丁目6番13号

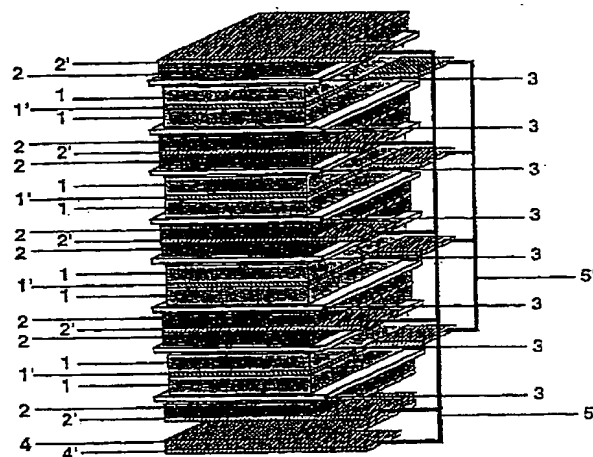
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電解質電池

(57) 【要約】

正極、負極並びに電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を備えた有機電解質電池である。正極集電体及び負極集電体は、それぞれに表裏面を貫通する孔を備え、負極活物質がリチウムを可逆的に担持可能であり、負極由来のリチウムが負極あるいは正極と対向して配置されたりチウムとの電気化学的接触により担持されている。このリチウムの対向面積は、負極面積の40%以下となっている。

図1



## 【特許請求の範囲】

1. 正極、負極並びに電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を備えた有機電解質電池であって、正極集電体及び負極集電体が、それぞれに表裏面を貫通する孔を備え、負極活物質がリチウムを可逆的に担持可能であり、負極由来のリチウムが負極あるいは正極と対向して配置されたりチウムとの電気化学的接触により担持され、かつ該リチウムの対向面積が負極面積の40%以下であることを特徴とする有機電解質電池。
2. 負極活物質が、芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって水素原子／炭素原子の原子数比が0.50～0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体である請求の範囲第1項記載の有機電解質電池。
3. 請求の範囲第2項記載の負極活物質に対し、電池内に含まれる総リチウム量が500mAh/g以上であり、かつ負極由来のリチウムが100mAh/g以上である有機電解質電池。
4. 正極、負極並びに電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を備えた有機電解質電池であって、正極集電体及び負極集電体が、それぞれに表裏面を貫通する孔を備え、正極及び負極活物質がリチウムを可逆的に担持可能であり、正極由来のリチウムの少なくとも一部が負極あるいは正極と対向して配置されたりチウムとの電気化学的接触により担持され、かつ該リチウムの対向面積が正極面積の40%以下であることを特徴とする有機電解質電池。
5. 負極活物質が、芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって水素原子／炭素原子の原子数比が0.50～0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体である請求の範囲第4項記載の有機電解質電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 有機電解質電池

## 技術分野

本発明は、高容量、高電圧を有し、充放電特性に優れ、かつ安全性に優れた有機電解質電池に関するものである。

## 背景技術

近年、導電性高分子、遷移金属酸化物等を正極とし、負極にリチウム金属あるいはリチウム合金を用いた二次電池が、そのエネルギー密度が高いことから、Ni-Cd電池、鉛電池に代わる電池として提案されている。

しかしながら、これらの二次電池は、繰り返し充放電を行うと、正極あるいは負極の劣化による容量低下が大きく、実用には問題が残されている。特に、負極の劣化は、デントライトと呼ばれるこけ状のリチウム結晶の生成を伴い、充放電の繰り返しにより終局的にはデントライトがセパレーターを貫通し、電池内部でショートを引き起こし、場合によっては電池が破裂する等、安全面においても問題が生じることがあった。

そこで、上記の問題点を解決すべく、グラファイト等の炭素材料を負極に用い、正極にLiCoO<sub>2</sub>等のリチウム含有金属酸化物を用いた電池が提案されている。この電池は、電池組立後、充電することにより正極のリチウム含有金属酸化物から負極にリチウムを供給し、更に放電では負極からリチウムを正極に戻すという、いわゆるロッキングチェア型電池である。この電池は、高電圧及び高容量を有することを特長とするものではあるが、リチウム電池の長所である高エネルギー密度を得るに

は到っていない。

更に、上記のロッキングチェア型電池においては、正極にリチウム含有金属酸化物を用いることが必須要件であるため、リチウム二次電池用正極材として提案されているV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub>、TiS<sub>2</sub>等の金属酸化物、金属硫化物、ポリアセン系有機半導体等の導電性高分子を用いる場合には、正極あるいは負極に予めリチウムを担持させておく必要があった。しかして、これらの正極材を用いるために

、実用的かつ簡便にリチウムを担持させる方法が求められている。

また、近時、リチウムを可逆的に担持可能な負極材料の研究が飛躍的に進み、炭素材料の理論容量である  $C_6Li$  を超えるリチウムを担持可能な材料や、錫系の酸化物等が、高容量リチウム系二次電池の負極材料として提案されている。その中でも、芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって水素原子／炭素原子の原子比が  $0.50 \sim 0.05$  であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体は、 $C_2Li$  までリチウムをドーピングすることが可能である (Synthetic Metals, 73 (1995) P273)。しかしながら、この不溶不融性基体を負極とし、正極にリチウム含有金属酸化物を用いた上記ロッキングチェア型電池は、これを組み立てた場合、炭素材料に比べ高容量が得られるものの、その容量には未だ不満足な点が残されていた。

上記の問題点を解決するために、本願出願人の出願に係る国際公開特許第 95-8852 号には、正極、負極並びに電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を備えた有機電解質電池であって、正極が金属酸化物を含み、負極が芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって水素原子／炭素原子の原子比が  $0.50 \sim 0.05$  であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体であり、この負極不溶不融性基体に対し、電池内に含まれる総リチウム量が  $500 \text{ mA h/g}$  以上であり、かつ

負極由来のリチウムが  $100 \text{ mA h/g}$  以上であることを特徴とする有機電解質電池が提案されている。この電池は、高容量が得られるものであるが、円筒型電池等の実用電池を組む場合においては、より実用的かつ簡便に負極由来のリチウムを担持する方法が求められている。この具体的方法については、特開平 8-162159 号、特開平 8-162160 号、特開平 8-162161 号及び特開平 8-255633 号等において種々提案されているが、これらいずれの方法も、均一性及び操作性において問題を有しており、完全な問題の解決には到っていないのが実情である。すなわち、この具体的方法における最も簡便な方法としては、正極または負極上にリチウム金属をはり合わせ、正極、セパレーターとともに電池容器に挿入し、電解液を注液し、放置することにより、正極または負極に

リチウムを担持させる方法が挙げられる。しかしながら、この方法においては、はり合わせるリチウム金属箔の量産可能な厚み下限が約30  $\mu\text{m}$ であることから、正極及び／または負極の厚みが増大して電池設計に制約を加えることとなり、特に充放電特性に影響を与えることが問題となっていた。

本発明者らは、上記の問題点に鑑み鋭意研究を続けた結果、本発明を完成したものであって、本発明の目的は、製造が容易で高容量及び高電圧を有し、充放電特性に優れ、かつ安全性の高い有機電解質電池を提供することにある。

また、この発明の更に他の目的と特徴と利点とは、以下の説明によって明白になるであろう。

#### 発明の開示

この目的を達成するために、本発明の有機電解質電池は、以下の構成をとる。すなわち、正極、負極並びに電解液としてリチウム塩の非プロ

トン性有機溶媒溶液を備えた有機電解質電池であって、正極集電体及び負極集電体が、それぞれ表裏面を貫通する孔を備え、負極活物質がリチウムを可逆的に担持可能であり、負極由来のリチウムが負極あるいは正極と対向して配置されたりリチウムとの電気化学的接触により担持され、かつ該リチウムの対向面積が負極面積の40%以下であることを特徴とするものである。

また、正極、負極並びに電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を備えた有機電解質電池であって、正極集電体及び負極集電体が、それぞれ表裏面を貫通する孔を備え、正極及び負極活物質がリチウムを可逆的に担持可能であり、正極由来のリチウムの少なくとも一部が負極あるいは正極と対向して配置されたりリチウムとの電気化学的接触により担持され、かつ該リチウムの対向面積が正極面積の40%以下であることを特徴とするものである。

#### 図面の簡単な説明

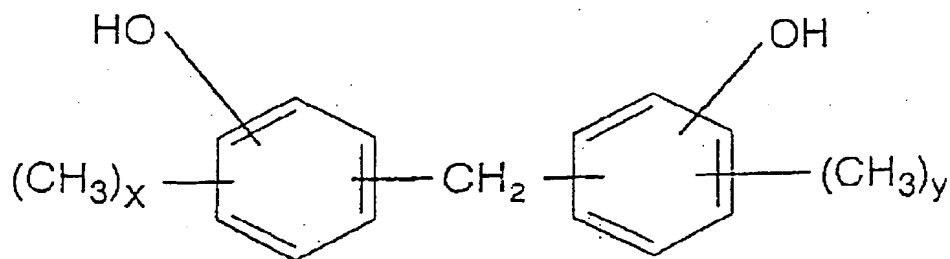
図1は、本発明に係る電池内の電極配置の第1の例を示す説明図である。図2は、本発明に係る電池内の電極配置の第2の例を示す説明図である。図3は、本発明に係る電池内の電極配置の第3の例を示す説明図である。図4は、本発明に係る電池内の電極配置の第4の例を示す説明図である。図5は、本発明に係る電

池内の電極配置の第5の例を示す説明図である。図6は、本発明に係る電池内の電極配置の第6の例を示す説明図である。図7は、本発明に係る電池内の電極配置の第7の例を示す説明図である。図8は、本発明に係る電池内の電極配置の第8の例を示す説明図である。図9は、本発明に係る電池内の電極配置の第9の例を示す説明図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の有機電解質電池における負極活物質は、リチウムを可逆的に担持できるものであれば特に限定はされず、例えばグラファイト、種々の炭素材料、ポリアセン系物質、錫酸化物、珪素酸化物等を挙げることができる。そして、これらの中でも、芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって水素原子／炭素原子の原子数比が0.50～0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体を用いることが、高容量を得ることができて好ましい。

上記芳香族系縮合ポリマーとは、芳香族炭化水素化合物とアルデヒド類との縮合物である。芳香族炭化水素化合物としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール等の如き、いわゆるフェノール類を好適に用いることができる。例えば、下記式



(ここで、x及びyはそれぞれ独立に、0、1または2である)  
で表されるメチレン・ビスフェノール類であることができ、あるいはヒドロキシ・ビフェニル類、ヒドロキシナフタレン類であることもできる。これらの中でも、実用的にはフェノール類、特にフェノールが好適である。

また、上記芳香族系縮合ポリマーとしては、上記のフェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物の一部をフェノール性水酸基を有さない芳香族炭化水素化合物、例えばキシレン、トルエン、アニリン等で置

換した変成芳香族系縮合ポリマー、例えばフェノールとキシレンとホルムアルデヒドとの縮合物を用いることもできる。更に、メラミン、尿素で置換した変成芳香族系ポリマーを用いることもでき、フラン樹脂も好適である。

上記アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラール等のアルデヒドを使用することができ、これらの中でもホルムアルデヒドが好適である。また、フェノールホルムアルデヒド縮合物としては、ノボラック型またはレゾール型あるいはこれらの混合物のいずれであってもよい。

上記不溶不融性基体は、上記芳香族系ポリマーを熱処理することにより得られるものであり、特公平1-44212号公報、特公平3-24024号公報等に記載されているポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体をすべて含むものである。

本発明に用いる不溶不融性基体は、例えば次のようにして製造することもできる。すなわち、上記芳香族系縮合ポリマーを、非酸化性雰囲気下（真空も含む）中で400～800℃の適当な温度まで徐々に加熱することにより、水素原子／炭素原子の原子数比（以下H／Cと記す）が0.50～0.05、好ましくは0.35～0.10の不溶不融性基体を得ることができる。

また、特公平3-24024号公報等に記載されている方法で、BET法による比表面積が600m<sup>2</sup>／g以上の不溶不融性基体を得ることもできる。例えば、芳香族系縮合ポリマーの初期縮合物と無機塩、例えば塩化亜鉛を含む溶液を調製し、該溶液を加熱して型内で硬化する。かくして得られた硬化体を、非酸化性雰囲気下（真空も含む）中で、350～800℃の温度まで、好ましくは400～750℃の適当な温度まで徐々に加熱した後、水あるいは希塩酸等によって十分に洗浄する

ことにより、上記H／Cを有し、かつ例えばBET法による比表面積が600m<sup>2</sup>／g以上の不溶不融性基体を得ることもできる。

本発明に用いる不溶不融性基体は、X線回折（CuK $\alpha$ ）によれば、メイン・ピークの位置は2 $\theta$ で表して24°以下に存在し、また該メイン・ピークの他に41～46°の間にブロードな他のピークが存在するものである。すなわち、上

記不溶不融性基体は、芳香族系多環構造が適度に発達したポリアセン系骨格構造を有し、かつアモルファス構造をとると示唆され、リチウムを安定にドーピングすることができることから、電池用活物質として有用である。

この不溶不融性基体は、その $H/C$ が $0.50 \sim 0.05$ の範囲内であることが好ましい。すなわち、 $H/C$ が $0.50$ を超える場合は、芳香族系多環構造が十分に発達していないため、リチウムのドーピング、脱ドーピングがスムーズに行われず、電池を組んだ際に充放電効率が低下するという問題が生じうるし、また逆に、 $H/C$ が $0.05$ 未満の場合には、本発明の電池の容量が低下するおそれがあるからである。

本発明の有機電解質電池における負極は、上記の不溶不融性基体（以下PASという）等の負極活物質からなり、粉末状、粒状、短繊維状等の成形しやすい形状にある負極活物質をバインダーで成形したものとすることが好ましい。このバインダーとしては、ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができ、これらの中でもフッ素系バインダーを用いることが好ましい。特に、フッ素原子/炭素原子の原子数比（以下、 $F/C$ と記す）が $1.5$ 未満 $0.75$ 以上であるフッ素系バインダーを用いることが好ましく、 $1.3$ 未満 $0.75$ 以上のフッ素系バインダーを用いることが更に好ましい。

このフッ素系バインダーとしては、例えばポリフッ化ビニリデン、フ

ッ化ビニリデンー3フッ化エチレン共重合体、エチレンー4フッ化エチレン共重合体、プロピレンー4フッ化エチレン共重合体等が挙げられ、更に主鎖の水素をアルキル基で置換した含フッ素系ポリマーも用いることができる。上記ポリフッ化ビニリデンの場合、 $F/C$ は $1$ であり、フッ化ビニリデンー3フッ化エチレン共重合体の場合、フッ化ビニリデンのモル分率が $50\%$ のとき、 $80\%$ のとき、それぞれ $F/C$ は $1.25$ 、 $1.10$ となる。更に、プロピレンー4フッ化エチレン共重合体の場合、プロピレンのモル分率が $50\%$ のとき、 $F/C$ は $0.75$ となる。これらの中でも、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンのモル分率が $50\%$ 以上のフッ化ビニリデンー3フッ化エチレン共重合体が好ましく、実用



的にはポリフッ化ビニリデンが好ましく用いられる。

これらのバインダーを用いた場合、PASの有するリチウムのドーブ能（容量）を充分に利用することができる。

また、本発明の有機電解質電池における負極には、負極活物質としてPAS、酸化物を用いる場合、必要に応じてアセチレンブラック、グラファイト、金属粉末等の導電材を適宜加えてもよい。

本発明のClaim 1に係る有機電解質電池における正極の活物質としては、特に限定はされないが、例えば、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{FeO}_2$ 等の $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ （Mは金属、二種以上の金属でもよい）の一般式で表されうる、リチウムを電気化学的にドーブ、脱ドーブ可能なリチウム含有金属酸化物、あるいはコバルト、マンガン、ニッケル等の遷移金属酸化物を用いることができる。また、上記PAS等の導電性高分子も好適に用いることができる。特に、高電圧、高容量を求める場合は、リチウム金属に対し4V以上の電圧を有するリチウム含有酸化物を用いることが好ましい。中でも、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物、あるいはリチウ

ム含有コバルト-ニッケル複合酸化物が特に好ましい。

また、本発明のClaim 4に係る有機電解質電池における正極の活物質としては、リチウムを可逆的に担持可能であれば、特に限定はされないが、例えば、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{FeO}_2$ 等の $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ （Mは金属、二種以上の金属でもよい）の一般式で表されうるリチウム含有金属酸化物、あるいはコバルト、マンガン、バナジウム、チタン、ニッケル等の遷移金属酸化物または硫化物を用いることができる。また、上記PAS等の導電性高分子も好適に用いることができる。これら正極の活物質は、大別し2つに分類することができる。すなわち、電気化学的酸化により、換言すれば充電によりリチウムを放出可能であるリチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物、リチウム含有コバルト-ニッケル複合酸化物等の正極活物質（本発明においては、タイプ1の正極活物質と呼ぶ）とそれ以外の正極活物質（本発明においては、タイプ2の正極活物質と呼ぶ）である。特に、高電圧を求める場合には、リチ

ウム金属に対し4V以上の電圧を有するリチウム含有酸化物を用いることが好ましく、その中でも、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物、あるいはリチウム含有コバルト-ニッケル複合酸化物が特に好適である。

本発明の有機電解質電池における正極は、上記各種活物質に、必要に応じて導電材、バインダー等を加え成形したものであり、導電材、バインダーの種類、組成等は、適宜設定することができる。

上記導電材としては、金属ニッケル等の金属粉末を用いることができ、例えば活性炭、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素系のものを好適に用いることができる。この導電材の混合比は、上記活物質の電気伝導度、電極形状等により異なるが、活物質に対して2~40%の割合で加えることが適当である。

また、上記バインダーは、本発明の有機電解質電池において用いる後述の電解液に不溶のものであればよく、例えばSBR等のゴム系バインダー、ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を好ましく用いることができる。そして、その混合比は、上記活物質に対して20%以下とすることが好ましい。

本発明の有機電解質電池に用いる電解液を構成する溶媒としては、非プロトン性有機溶媒が用いられる。この非プロトン性有機溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン、スルホラン等が挙げられる。更に、これら非プロトン性有機溶媒の二種以上を混合した混合液を用いることもできる。

また、上記の単一あるいは混合の溶媒に溶解させる電解質は、リチウムイオンを生成しうる電解質であれば、あらゆるものを用いることができる。このような電解質としては、例えばLiI、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>等が挙げられる。

上記の電解質及び溶媒は、充分に脱水された状態で混合され、電解液とするの

であるが、電解液中の電解質の濃度は、電解液による内部抵抗を小さくするため少なくとも0.1モル/l以上とすることが好ましく、0.2～1.5モル/lの範囲内とすることが更に好ましい。

本発明の有機電解質電池における正極集電体及び負極集電体は、それぞれに表裏面を貫通する孔を備えているものであり、例えばエキスパンドメタル、パンチングメタル、網、発泡体等を挙げることができる。この貫通孔の形態、数等は特に限定されず、後述する電解液中のリチウムイオンが電極集電体に途断されることなく電極の表裏間を移動できるよ

うに適宜設定することができる。例えば電極集電体の気孔率により貫通孔の割合（形態や数）を設定する場合には、気孔率10%以上、特に30%以上とすることが好適である。この電極集電体の気孔率とは、 $\{1 - (\text{集電体重量} / \text{集電体真比重}) / (\text{集電体見かけ体積})\}$ の比を百分率に換算して得られるものである。しかして、この気孔率が小さい場合、負極由来、あるいは正極由来のリチウムを担持させる時間が長くなり、また大きすぎる場合には、内部抵抗の高い電池となってしまうため、目的とする電池特性、電極厚み、安全性、集電体の種類等を考慮した上で設定することが好ましい。また、電極集電体の材質としては、一般にリチウム系電池に提案されている種々の材質を用いることができ、正極集電体にはアルミニウム、ステンレス等、負極集電体にはステンレス、銅、ニッケル等をそれぞれ用いることができる。また、C l a i m 4に係る有機電解質電池の正極集電体については、後述するようにリチウムを直接はり付ける場合には、リチウムと合金化せず、かつ電気化学的酸化に耐性のあるステンレス等の材質を用いることが好ましい。

本発明のC l a i m 1に係る有機電解質電池において、負極由来のリチウムは、負極あるいは正極と対向して配置されたリチウムとの電気化学的接触により担持され、かつ該リチウムの対向面積は負極面積の40%以下、好ましくは30%以下である。また、C l a i m 4に係る有機電解質電池において、正極由来のリチウムは、負極あるいは正極と対向して配置されたリチウムとの電気化学的接触により担持され、かつ該リチウムの対向面積は正極面積の40%以下、好ましく

は30%以下である。なお、ここでいうリチウムとは、リチウム金属あるいはリチウム－アルミニウム合金のように、少なくともリチウムを含有し、リチウムイオンを供給することのできる物質のすべてを指している。

上記リチウムの対向面積とは、リチウム箔あるいはリチウム板の場合

には、箔あるいは板と負極あるいは正極とが対向している部位の面積である。すなわち、本発明の実施形態として後述する図1、図2、図4及び図5の形態をとるものにおいては片側の面の面積、また図3及び図6の形態をとるものにおいては両面の面積の和である。また、円柱状、角柱状等に形成されたリチウムの場合には、側面の面積である。なお、負極面積及び正極面積とは、いずれも負極が正極と対向している部位の面積である。

しかして、例えば銅箔の両面に成形された負極板の両面にリチウム金属箔をはり付ける場合には、リチウムの対向面積は負極面積の100%となり、エキスパンドメタルに成形した負極板の片面にリチウム金属箔をはり付ける場合には、リチウムの対向面積は、負極面積の50%となる。

また、例えばアルミ箔の両面に成形された正極板の両面にリチウム金属箔をはり付ける場合には、リチウムの対向面積は正極面積の100%となり、エキスパンドメタルに成形した正極板の片面にリチウム金属箔をはり付ける場合には、リチウムの対向面積は、正極面積の50%となる。

本発明に係る有機電解質電池においては、負極由来あるいは正極由来のリチウムを特定位置に局所的に配置することにより、リチウムの対向面積を、負極面積あるいは正極面積の40%以下、好ましくは30%以下とし、電池設計上の自由度及び量産性の向上を可能とするとともに、優れた充放電特性を有するものとしている。すなわち、上記の例のように負極あるいは正極の大半にリチウム金属をはり付けることは、非常に煩雑で工業生産に向かず量産が困難になり、またリチウムの対向面積が負極面積あるいは正極面積の40%を超える場合には、リチウムの厚み等によって電極の厚みが決定されてしまい、それが原因で目的とする充

放電特性が得られないという問題が生じることとなるからである。

本発明のC l a i m 1に係る有機電解質電池においては、負極活物質に対し、電池内に含まれる総リチウム量が500mA h/g以上であり、かつ負極由来のリチウムが100mA h/g以上であることが好ましい。電池内に含まれる総リチウム量とは、正極由来のリチウム、電解液由来のリチウム、負極由来のリチウムの量の総計である。正極由来のリチウムとは、電池組立時、正極に含まれるリチウムであり、該リチウムの一部もしくは全部は、外部回路から電流を通ずる操作（充電等）により、負極に供給される。

また、本発明のC l a i m 4に係る有機電解質電池において、正極由来のリチウムとは、正極に含まれるリチウムであり、少なくとも一部、すなわち一部あるいは全部が、負極あるいは正極と対向して配置されたりチウムとの電気化学的接触により担持されるものである。例えば、 $\text{LiCoO}_2$ を正極活物質とする場合、 $\text{LiCoO}_2$ は電池組立時に既にリチウムを含有しているが、更にリチウムとの電気化学的接触により担持されたりチウムを加えて正極由来のリチウムとなる。一方、 $\text{V}_2\text{O}_5$ を正極活物質とする場合には、これがリチウムを含有していないため、正極由来のリチウムの全部がリチウムとの電気化学的接触により担持されることとなるのである。この正極由来のリチウムの少なくとも一部、すなわち一部あるいは全部は、外部回路から電流を通ずる操作（充電等）により負極に供給される。そして、リチウムと正極との電気化学的接触は、電解液が電池系に注液されたときに開始するが、上記タイプ1の正極活物質を用いる場合には、該正極活物質が既に放出可能なリチウムを含有しているため、電解液を電池系に注液した後直ちに、該電池系を充電することが可能となる。また、タイプ2の正極活物質を用いる場合にも、電解液を電池系に注液した後、全てのリチウムが正極活物質に完

全に担持される前に該電池系を充電することができる。これらの充電操作は、担持時間を早めるとともに、正極が過放電状態におかれることを防止し、リチウムの担持操作による正極の劣化を防ぐ上で有効である。

なお、本発明の有機電解質電池における電解液由来のリチウムとは、セパレーター、正極、負極等に含まれる電解液中のリチウムであり、負極由来のリチウム

とは、負極活物質に担持されているリチウムであり、上記正極由来のリチウム及び電解液由来のリチウム以外のリチウムである。

図1～図6は、本発明の有機電解質電池において、複数組の正極板、セパレーター、負極板を順次積層してなるタイプの電池の実施形態をそれぞれ示している。

図1は、上記タイプの電池のケース内における電極配置の一例を示している。この例では、負極集電体2'の両面に成形された負極2と、積層ユニットの下部に配置されたステンレスメッシュ、銅エキスパンドメタル等のリチウム金属集電体4'に圧着されたリチウム金属4とが導線5により接続されている。また、正極集電体1'の両面に成形された正極1は、上記負極2とセパレーター3を介して積層され、導線5'により接続されている。なお、上記負極集電体2'とリチウム金属集電体4'とは、直接溶接することもできる。

図2は、上記図1に示した電極配置の変形例を示している。この電池においては、リチウム金属集電体4'に圧着されたリチウム金属4を、積層ユニットの上部及び下部にそれぞれ配置している。

また、図3に示す他の変形例は、リチウム金属4を積層ユニットの真中に配置したものである。

図4は、上記タイプの電極配置の他の例を示している。この例では、正極集電体1'の両面に成形された正極1と、積層ユニットの下部に配

置されたステンレスメッシュ、銅エキスパンドメタル等のリチウム金属集電体4'に圧着されたリチウム金属4とが導線5'により接続されている。また、負極集電体2'の両面に成形された負極2は、上記正極1とセパレーター3を介して積層され、導線5により接続されている。なお、上記正極集電体1'とリチウム金属集電体4'とは、直接溶接するようにしてもよい。

図5は、上記図4に示した電極配置の変形例を示している。この電池においては、リチウム金属集電体4'に圧着されたリチウム金属4を、積層ユニットの上部及び下部にそれぞれ配置している。

また、図6に示す他の変形例は、リチウム金属4を積層ユニットの真中に配置

したものである。

しかして、上記の各例において、正極集電体 1' 及び負極集電体 2' は、それぞれが表裏面を貫通する孔（図示せず）を備えており、それぞれに電池の正極端子及び負極端子に接続されている。

なお、上記図 1～図 3 に示した例においては、正極集電体 1' は導線 5' を設けることなく直接溶接することができ、また図 4～図 6 に示した例においては、負極集電体 2' は導線 5 を設けることなく直接溶接することができる。

このように、積層タイプの電池の電極配置においては、リチウム金属 4 の配置位置を上記の例のように適宜変更することができる。

図 7～図 9 は、本発明の実施形態として、円筒電池等に用いる巻き込み型構造をとる電池の電極配置の例を示している。これらの電池配置において、正極 1 及び負極 2 は、それぞれ集電体上に成形されている（図面においては、集電体は省略されている）。図 7 は、最外周の負極 2 の集電体上にリチウム金属 4 をはり付けた（図においては、はり付けた部分にリチウム金属 4 のみをあらわしている）例であり、図 8 は、最外周

の正極 1 の集電体上にリチウム金属 4 をはり付けた（図においては、はり付けた部分にリチウム金属 4 のみをあらわしている）例である。また図 9 は、巻き込み型構造の中心に円柱状のリチウム金属 4 を配置した例である。

上記の各電極配置において、セパレーター 3 は、電解液あるいは電極活物質等に対して耐久性があり、連通気孔を有する電子伝導性のない多孔体等からなり、通常はガラス繊維、ポリエチレンあるいはポリプロピレン等からなる布、不織布あるいは多孔体が用いられる。セパレーター 3 の厚みは、電池の内部抵抗を小さくするために薄い方が好ましいが、電解液の保持量、流通性、強度等を勘案して適宜設定することができる。そして、セパレーター 3 には電解液が含浸されており、該電解液には、ドーピングされうるリチウムイオンを生成しうる前述の化合物が非プロトン性有機溶媒に溶解されている。電解液は、通常液状であってセパレーター 3 に含浸されるが、漏液を防止するためにゲル状または固体状にして用いることもできる。また、電解液をゲル状または固体状にして用いる場合には、

セパレーター3を設けない構造にすることもできる。

上記の例においては、負極あるいは正極とリチウム（これらの例においてはリチウム金属）とを、ニッケル、銅、ステンレス等の導線5あるいは5'を介するか、負極集電体上あるいは正極集電体上にリチウムをはり付けることにより接触させているが、本発明の有機電解質電池は、特にこの構造に限定されるものではない。例えば、リチウムを直接負極上あるいは正極上にはり付けることにより接触させてもよく、また負極ケースあるいは正極ケースにリチウムを直接はり付けるようにしてもよい。すなわち、ここで必要なことは、電池組立て時、電解液を注入した際に、すべての負極あるいは正極とリチウムとが電気化学的接触し、電解液を介してリチウムが負極活物質あるいは正極活物質及び負極活物質

に担持されるように配置することである。

特に、リチウム金属集電体としてステンレスメッシュ等の導電性多孔体を用い、この導電性多孔体の気孔部にリチウム金属の80%以上を充填して配置することにより、リチウムがドーピングされても、リチウムの消失により電極間に生じる隙間が少なく、リチウムが負極活物質あるいは正極活物質にスムーズに担持されることとなる。

これに対し、リチウムを負極板の断面方向あるいは正極板の断面方向に配置し、電池内にて負極あるいは正極とリチウムとを電気化学的接触させて負極活物質あるいは正極活物質にリチウムを担持させる方法も考えられる。しかしながら、この方法においては、電極内でのドーピングむらが大きくなり、充放電により部分的に負極上にリチウムが電析し、担持時間が長くなる等の問題が生じることを免れない。従って、本発明においては、正極あるいは負極とリチウムとが対向するように配置することが必要とされるのである。

この電池において、負極由来のリチウム量あるいは正極由来のリチウム量は、目的とする電池、負極活物質あるいは正極活物質等により都度決定することができるが、負極活物質として上記PASを用い、下記の条件を満たすものとするにより、特に高容量の電池を得ることができる。すなわち、負極活物質にPASを用いる場合、電池内の総リチウム量は、負極PASに対し500mAh/g



以上であることが好ましく、 $600\text{mAh/g}$ 以上であることが、十分な容量を得る上で更に好ましい。

また、Claim 1に係る有機電解質電池においては、負極由来のリチウムが、負極PASに対し $100\text{mAh/g}$ 以上であることが好ましく、 $150\text{mAh/g}$ 以上であることが、更に好ましい。そして、たとえ上記総リチウム量が負極PASに対し $500\text{mAh/g}$ 以上であった

としても、負極由来のリチウムが $100\text{mAh/g}$ 未満である場合には、十分な容量を得られないという問題が生じる可能性がある。また、正極にリチウム含有金属酸化物を用いる場合には、負極由来のリチウムを、負極PASに対し $600\text{mAh/g}$ 以下にすることにより、高容量を得ることができて好適である。また、正極由来のリチウム及び電解液由来のリチウムの量については、適宜設定することができるが、正極としてリチウム含有金属酸化物を用いる場合には、正極由来のリチウムが負極PASに対し $300\text{mAh/g}$ 以上であることが、高容量を得る上で好適である。

また、Claim 4に係る有機電解質電池において、上述のタイプ1の正極活物質を用いる場合には、本来正極が有するリチウム量に加え、正極由来のリチウムを負極PASに対し $100\text{mAh/g}$ 以上担持させることが好ましく、 $150\text{mAh/g}$ 以上担持させることが、高容量を得る上で更に好ましい。なお、この有機電解質電池においては、負極由来のリチウムを負極活物質としてのPASに予め担持させておいてもよい。特に、上述のタイプ2の正極活物質を用いる場合には、担持させるリチウム量が多くなるため、負極、正極の両方に分けて必要リチウム量を担持させることも、担持時間を早くするために有効である。

本発明に係る有機電解質電池の電池形状としては、円筒型、角形、箱型等が挙げられ、その形状は特に限定されない。

#### 〔実施例1〕

厚さ $0.5\text{mm}$ のフェノール樹脂成形板をシリコニット電気炉中に入れ、窒素雰囲気下で $500^{\circ}\text{C}$ まで $50^{\circ}\text{C/時間}$ の速度で、更に $10^{\circ}\text{C/時間}$ の速度で $650^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、熱処理し、PASを合成した。かくして得られたPAS板をデ

ISKミルで粉碎することにより、平均粒径約  $7\ \mu\text{m}$  のPAS粉体を得た。このPAS粉体のH/C比は0.22で

あった。

次に、上記PAS粉体100重量部、アセチレンブラック10重量部を、ポリフッ化ビニリデン粉末10重量部をN-メチルピロリドン120重量部に溶解した溶液に十分に混合することによりスラリーを得た。該スラリーを厚さ  $60\ \mu\text{m}$  (気孔率70%)の銅エキスパンドメタル(サンク株式会社製、LW:1mm, SW:0.5mm)両面に成形し、 $520\ \mu\text{m}$ のPAS負極を得た。また、LiCoO<sub>2</sub>(タイプ1の正極)100重量部、グラファイト5重量部を、ポリフッ化ビニリデン粉末3.5重量部をN-メチルピロリドン50重量部に溶解した溶液に十分に混合することによりスラリーを得た。該スラリーを厚さ  $240\ \mu\text{m}$  (気孔率88%)のアルミニウムエキスパンドメタル(サンク株式会社製、LW:2mm, SW:1mm)両面に成形し、 $780\ \mu\text{m}$ の正極を得た。

上記正極( $2.0 \times 3.0\ \text{cm}^2$ )及びPAS負極( $2.2 \times 3.2\ \text{cm}^2$ )を用い、厚さ  $25\ \mu\text{m}$ のポリプロピレンセパレーターを用いて、図1に示した正極、セパレーター、負極を積層した(正極4枚)電池を2個組んだ。外側の2枚の負極は、両面に成形された上記負極の片側をはがすことにより得た厚さ  $290\ \mu\text{m}$ のものを用いた。リチウム金属としては、リチウム金属箔( $240\ \mu\text{m}$ 、 $2.2 \times 3.2\ \text{cm}^2$ )を厚さ  $80\ \mu\text{m}$ のステンレス網に圧着したのものを用い、負極と対向するように配置した。負極(片面2枚、両面3枚)とリチウムを圧着したステンレス網はそれぞれ溶接し、接触させた。リチウムの対向面積( $7.04\ \text{cm}^2$ )は、負極面積( $7.04\ \text{cm}^2 \times 8$ (両面3枚、片面2枚)) =  $56.32\ \text{cm}^2$ の12.5%であった。リチウム金属は、負極PASに対し、 $250\ \text{mAh/g}$ 相当である。電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1(体積比)混合液に、1モ

ル/lの濃度にLiPF<sub>6</sub>を溶解した溶液を用いた。電池内の負極PASに対する総リチウム量は、 $1500\ \text{mAh/g}$ であった。2日間室温にて放置後1本を

分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていた。

上記電池に、150mAの定電流で電池電圧が4.2Vになるまで充電し、その後4.2Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を12時間行った。次いで、70mAの定電流で電池電圧が2.0Vになるまで放電した。この4.2V-2.0Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電において、電池容量を評価したところ、720mAhであった。また、4サイクル目は350mAの定電流放電を行い、電池容量を評価したところ、300mAhであった。

#### 〔実施例2〕

実施例1と同様の方法で、厚さ182 $\mu$ mのPAS負極と、厚さ271 $\mu$ mの正極を得た。この正極(2.0 $\times$ 3.0cm<sup>2</sup>)及びPAS負極(2.2 $\times$ 3.2cm<sup>2</sup>)を用い、厚さ25 $\mu$ mのポリプロピレンセパレーターを用いて、図1に示した正極、セパレーター、負極を積層した(正極9枚)電池を2個組んだ。外側の2枚の負極は、両面に成形された上記負極の片側をはがすことにより得た厚さ130 $\mu$ mのものを用いた。リチウム金属としては、リチウム金属箔(289 $\mu$ m、2.2 $\times$ 3.2cm<sup>2</sup>)を厚さ80 $\mu$ mのステンレス網に圧着したものを用い、負極と対向するように配置した。負極(片面2枚、両面8枚)とリチウムを圧着したステンレス網はそれぞれ溶接し、接触させた。リチウムの対向面積(7.04cm<sup>2</sup>)は、負極面積(7.04cm<sup>2</sup> $\times$ 18(両面8枚、片面2枚)=126.72cm<sup>2</sup>)の5.6%であった。リチウム金属は、負極PASに対し、250mAh/g相当である。電極、セパレーター、リチウム金属の総厚みは、実施例1とほぼ同じであった。

。電解液も実施例1と同様とした。電池内の負極PASに対する総リチウム量は、1500mAh/gであった。2日間室温にて放置後1本を分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていた。

上記電池に、150mAの定電流で電池電圧が4.2Vになるまで充電し、その後4.2Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を12時間行った。次いで、70mAの定電流で電池電圧が2.0Vになるまで放電した。この4.2V-2.0Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電において、電池容量を評価したと

ころ、650mAhであった。また、4サイクル目は350mAの定電流放電を行い、電池容量を評価したところ、620mAhであった。

〔実施例3〕

実施例2と同じ正極、PAS負極及びセパレーターを用い、図2に示した正極、セパレーター、負極を積層した（正極9枚）電池を2個組んだ。外側の2枚の負極は、両面に成形された上記負極の片側をはがすことにより得た厚さ130 $\mu$ mのものをを用いた。リチウム金属としては、リチウム金属箔（100 $\mu$ m、2.2 $\times$ 3.2cm<sup>2</sup>）を厚さ80 $\mu$ mのステンレス網に圧着したものをを用い、負極と対向するように電極積層ユニットの上下に2枚配置した。負極（片面2枚、両面8枚）とリチウムを圧着したステンレス網はそれぞれ溶接し、接触させた。リチウムの対向面積（7.04cm<sup>2</sup> $\times$ 2（両面2枚）=14.08cm<sup>2</sup>）は、負極面積（7.04cm<sup>2</sup> $\times$ 18（両面8枚、片面2枚）=126.72cm<sup>2</sup>）の11.1%であった。リチウム金属は、負極PASに対し、250mAh/g相当である。電極、セパレーター、リチウム金属の総厚みは、実施例1とほぼ同じであった。電解液も実施例1と同様とした。電池内の負極PASに対する総リチウム量は、1500mAh/gであった。2日間室温にて放置後1本を分解したところ、リチウム金属

は完全に無くなっていた。

上記電池に、150mAの定電流で電池電圧が4.2Vになるまで充電し、その後4.2Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を12時間行った。次いで、70mAの定電流で電池電圧が2.0Vになるまで放電した。この4.2V-2.0Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電において、電池容量を評価したところ、650mAhであった。また、4サイクル目は350mAの定電流放電を行い、電池容量を評価したところ、620mAhであった。

〔実施例4〕

実施例1で得られたスラリーを厚さ120 $\mu$ m（気孔率85%）のアルミニウムエキスパンドメタル（サンク株式会社製、LW：2mm，SW：1mm）片面に成形し、400 $\mu$ mの正極を得た。

実施例1と同じ正極、PAS負極及びセパレーターを用い、図4に示した正極、セパレーター、負極を積層した(負極4枚)電池を2個組んだ。外側の2枚の正極は、上記の如くスラリーを厚さ $120\mu\text{m}$ のアルミニウムエキスパンドメタル片面に成形して得られた厚さ $400\mu\text{m}$ の正極とした。リチウム金属としては、リチウム金属箔( $280\mu\text{m}$ 、 $2.0\times 3.0\text{cm}^2$ )を厚さ $80\mu\text{m}$ のステンレス網に圧着したものをを用い、正極と対向するように配置した。正極(片面2枚、両面3枚)とリチウムを圧着したステンレス網はそれぞれ溶接し、接触させた。リチウムの対向面積( $6\text{cm}^2$ )は、正極面積( $6\text{cm}^2\times 8$ (両面3枚、片面2枚) $=48\text{cm}^2$ )の $12.5\%$ であった。リチウム金属は、負極PASに対し、 $250\text{mAh/g}$ 相当である。電解液は、上記各実施例と同様とした。電池内の負極PASに対する総リチウム量は、 $1500\text{mAh/g}$ であった。電解液注液後直ちに $150\text{mA}$ の定電流で4時間充電した後、2日間室温にて放置後1本を分解したところ、リチウム

金属は完全に無くなっていた。

上記電池を $70\text{mA}$ の定電流で電池電圧が $2.0\text{V}$ になるまで放電した後、 $150\text{mA}$ の定電流で電池電圧が $4.2\text{V}$ になるまで充電し、その後 $4.2\text{V}$ の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を12時間行った。次いで、 $70\text{mA}$ の定電流で電池電圧が $2.0\text{V}$ になるまで放電した。この $4.2\text{V}-2.0\text{V}$ のサイクルを繰り返し、3回目の放電において、電池容量を評価したところ、 $720\text{mAh}$ であった。また、4サイクル目は $350\text{mA}$ の定電流放電を行い、電池容量を評価したところ、 $300\text{mAh}$ であった。

#### 〔実施例5〕

実施例2と同じ正極、PAS負極及びセパレーターを用い、図4に示した正極、セパレーター、負極を積層した(負極9枚)電池を2個組んだ。外側の2枚の正極は、実施例4と同様に厚さ $120\mu\text{m}$ のアルミニウムエキスパンドメタルの片面にスラリーを成形して得られた $150\mu\text{m}$ の正極とした。リチウム金属としては、リチウム金属箔( $230\mu\text{m}$ 、 $2.0\times 3.0\text{cm}^2$ )を厚さ $80\mu\text{m}$ のステンレス網に圧着したものをを用い、正極と対向するように配置した。正極(片

面2枚、両面8枚)とリチウムを圧着したステンレス網はそれぞれ溶接し、接触させた。リチウムの対向面積 ( $6\text{ cm}^2$ ) は、正極面積 ( $6\text{ cm}^2 \times 18$  (両面8枚、片面2枚)  $= 108\text{ cm}^2$ ) の5.6%であった。リチウム金属は、負極PASに対し、 $250\text{ mA h/g}$ 相当である。電極、セパレーター、リチウム金属の総厚みは、実施例4とほぼ同じであった。電解液は、上記各実施例と同様とした。電池内の負極PASに対する総リチウム量は、 $1500\text{ mA h/g}$ であった。電解液注液後直ちに $150\text{ mA}$ の定電流で4時間充電した後、2日間室温にて放置後1本を分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていた。

上記電池に、 $70\text{ mA}$ の定電流で電池電圧が $2.0\text{ V}$ になるまで放電した後、 $150\text{ mA}$ の定電流で電池電圧が $4.2\text{ V}$ になるまで充電し、その後 $4.2\text{ V}$ の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を12時間行った。次いで、 $70\text{ mA}$ の定電流で電池電圧が $2.0\text{ V}$ になるまで放電した。この $4.2\text{ V}-2.0\text{ V}$ のサイクルを繰り返し、3回目の放電において、電池容量を評価したところ、 $650\text{ mA h}$ であった。また、4サイクル目は $350\text{ mA}$ の定電流放電を行い、電池容量を評価したところ、 $620\text{ mA h}$ であった。

#### 〔実施例6〕

実施例2と同じ正極、PAS負極及びセパレーターを用い、図5に示した正極、セパレーター、負極を積層した(負極9枚)電池を2個組んだ。外側の2枚の正極は、実施例5と同じものとした。リチウム金属としては、リチウム金属箔 ( $120\text{ }\mu\text{m}$ 、 $2.0 \times 3.0\text{ cm}^2$ ) を厚さ $80\text{ }\mu\text{m}$ のステンレス網に圧着したものをを用い、正極と対向するように電極積層ユニットの上下に2枚配置した。正極(片面2枚、両面8枚)とリチウムを圧着したステンレス網はそれぞれ溶接し、接触させた。リチウムの対向面積 ( $6\text{ cm}^2 \times 2$  (両面2枚)  $= 12\text{ cm}^2$ ) は、正極面積 ( $6\text{ cm}^2 \times 18$  (両面8枚、片面2枚)  $= 108\text{ cm}^2$ ) の11.1%であった。リチウム金属は、負極PASに対し、 $250\text{ mA h/g}$ 相当である。電極、セパレーター、リチウム金属の総厚みは、実施例4とほぼ同じであった。電解液は、上記各実施例と同様とした。電池内の負極PASに対する総リチウム量は、 $1500\text{ mA h/g}$ であった。電解液注液後直ちに $150\text{ mA}$ の定電流

で4時間充電した後、2日間室温にて放置後1本を分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていた。

上記電池に、70 mAの定電流で電池電圧が2.0 Vになるまで放電

した後、150 mAの定電流で電池電圧が4.2 Vになるまで充電し、その後4.2 Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を12時間行った。次いで、70 mAの定電流で電池電圧が2.0 Vになるまで放電した。この4.2 V-2.0 Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電において、電池容量を評価したところ、650 mAhであった。また、4サイクル目は350 mAの定電流放電を行い、電池容量を評価したところ、620 mAhであった。

〔比較例1〕

正極集電体に厚さ30  $\mu$ mのアルミ箔、負極集電体に厚さ18  $\mu$ mの銅箔を用いる以外は、実施例1及び実施例4と同様にして2種類の電池を組んだ。これらを20日間室温にて放置後分解したところ、両方ともにリチウム金属が殆ど残っていた。

〔比較例2〕

正極集電体に厚さ30  $\mu$ mのアルミ箔を用いる以外は、実施例1及び実施例4と同様にして電池を組んだ。これらを20日間室温にて放置後分解したところ、両方ともにリチウム金属が殆ど残っていた。

〔比較例3〕

負極集電体に厚さ18  $\mu$ mの銅箔を用いる以外は、実施例1及び実施例4と同様にして電池を組んだ。これらを20日間室温にて放置後分解したところ、両方ともにリチウム金属が殆ど残っていた。

〔比較例4〕

実施例1と同様にして、厚さ290  $\mu$ mのPAS負極と、厚さ438  $\mu$ mの正極を得た。この正極(2.0 $\times$ 3.0 cm<sup>2</sup>)及びPAS負極(2.2 $\times$ 3.2 cm<sup>2</sup>)を用い、厚さ25  $\mu$ mのポリプロピレンセパレータ用いて、正極、セパレーター、負極を積層した(正極7枚)電池を2個組んだ。外側の2枚の負極は、両面に成形された上記負極の片側

をはがすことにより得た厚さ  $175\ \mu\text{m}$  のものを用いた。リチウム金属としては、リチウム金属箔 ( $33\ \mu\text{m}$ 、 $2.2 \times 3.2\ \text{cm}^2$ 、外側の2枚については  $1.6 \times 2.2\ \text{cm}^2$ ) を負極板にはり合わせた。リチウムの対向面積 ( $7.04\ \text{cm}^2 \times 6 + 3.52\ \text{cm}^2 \times 2 = 49.28\ \text{cm}^2$ ) は、負極面積 ( $7.04\ \text{cm}^2 \times 14$  (両面6枚、片面2枚)  $= 98.56\ \text{cm}^2$ ) の  $50.0\%$  であった。リチウム金属は、負極 P A S に対し、 $250\ \text{mAh/g}$  相当である。電極、セパレーター、リチウム金属の総厚みは、実施例 1 とほぼ同じであり、電解液も実施例 1 と同様とした。電池内の負極 P A S に対する総リチウム量は、 $1500\ \text{mAh/g}$  であった。2日間室温にて放置後 1 本を分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていた。

上記電池に、 $150\ \text{mA}$  の定電流で電池電圧が  $4.2\ \text{V}$  になるまで充電し、その後  $4.2\ \text{V}$  の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を 12 時間行った。次いで、 $70\ \text{mA}$  の定電流で電池電圧が  $2.0\ \text{V}$  になるまで放電した。この  $4.2\ \text{V} - 2.0\ \text{V}$  のサイクルを繰り返し、3 回目の放電において、電池容量を評価したところ、 $680\ \text{mAh}$  であった。また、4 サイクル目は  $350\ \text{mA}$  の定電流放電を行い、電池容量を評価したところ、 $400\ \text{mAh}$  であった。

#### 〔比較例 5〕

実施例 1 と同様の方法で、厚さ  $250\ \mu\text{m}$  の P A S 負極と、厚さ  $380\ \mu\text{m}$  の正極を得た。この正極 ( $2.0 \times 3.0\ \text{cm}^2$ ) 及び P A S 負極 ( $2.2 \times 3.2\ \text{cm}^2$ ) を用い、厚さ  $25\ \mu\text{m}$  のポリプロピレンセパレーターを用いて、正極、セパレーター、負極を積層した (負極 7 枚) 電池を 2 個組んだ。外側の 2 枚の正極は、実施例 4 と同様に厚さ  $120\ \mu\text{m}$  のアルミニウムエキスパンドメタルの片面にスラリーを成形して得られた厚さ  $190\ \mu\text{m}$  のものとした。リチウム金属としては、リチウム

金属箔 ( $33\ \mu\text{m}$ 、 $2.0 \times 3.0\ \text{cm}^2$ 、外側の 2 枚については  $1.5 \times 2.0\ \text{cm}^2$ ) を正極板にはり合わせた。リチウムの対向面積 ( $6\ \text{cm}^2 \times 6 + 3\ \text{cm}^2 \times 2 = 42\ \text{cm}^2$ ) は、正極面積 ( $6\ \text{cm}^2 \times 14$  (両面 6 枚、片面 2 枚)  $= 84\ \text{cm}^2$ ) の  $50.0\%$  であった。リチウム金属は、負極 P A S に対し、 $250$



mA h/g 相当である。電極、セパレーター、リチウム金属の総厚みは、実施例 4 とほぼ同じであった。電解液は、上記各実施例と同様とした。電池内の負極 P A S に対する総リチウム量は、1 5 0 0 mA h/g であった。電解液注液後、直ちに 1 5 0 mA の定電流で 4 時間充電した後、2 日間室温にて放置後 1 本を分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていた。

上記電池に、7 0 mA の定電流で電池電圧が 2. 0 V になるまで放電した後、1 5 0 mA の定電流で電池電圧が 4. 2 V になるまで充電し、その後 4. 2 V の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を 1 2 時間行った。次いで、7 0 mA の定電流で電池電圧が 2. 0 V になるまで放電した。この 4. 2 V - 2. 0 V のサイクルを繰り返し、3 回目の放電において、電池容量を評価したところ、5 5 0 mA h であった。また、4 サイクル目は 3 5 0 mA の定電流放電を行い、電池容量を評価したところ、3 2 0 mA h であった。

上記比較例 4 及び比較例 5 においては、充放電特性改良のためにリチウムを薄くすることも考えられるが、実際には、リチウムの量産可能な厚み下限である約 3 0  $\mu$  m のリチウム箔を負極 1 枚ずつにはり付けることは、非常に煩雑であり、工業生産に向かない方法である。すなわち、充放電特性改良のために更に電極厚みを下げるためには、更に薄いリチウム箔が必要となるが、それによって量産することがより一層困難になり、実用には向かなくなってしまうのである。

本発明は、上記各実施例より明らかなように、負極由来のリチウムを

有する電池系、すなわち予め負極にリチウムを担持させる電池系において、あるいは正極が本来有するリチウムに加えて予め正極にリチウムを担持させる電池系において、充放電特性等を考慮した上での設計の自由度がきわめて大きい負極リチウムの担持方法あるいは正極リチウムの担持方法を提供しうるものである。

#### 〔実施例 7〕

実施例 1 と同様の方法で、厚さ 1 8 0  $\mu$  m の P A S 負極と、厚さ 2 9 0  $\mu$  m の正極を得た。この正極（巾 5. 4  $\times$  長さ 3 7. 0  $\text{cm}^2$ ）及び P A S 負極（巾 5. 6  $\times$  長さ 3 9. 0  $\text{cm}^2$ ）を用い、厚さ 2 5  $\mu$  m のポリプロピレンセパレーターを用いて、円筒電池を 2 個組んだ。すなわち、リチウム金属箔を圧着するため

、負極の片側に負極活物質を形成しない集電体部分を4.8 cm設けた(負極全長は39.0 cm+4.8 cm)。リチウム金属箔(160  $\mu$ m、5.6 $\times$ 4.8 cm<sup>2</sup>)を負極集電体に圧着したものをを用い、図7のように、負極、正極と対向するように配置して巻き取り円筒電池(18650タイプ)とした。リチウムの面積(26.88 cm<sup>2</sup>)は、負極面積(436.8 cm<sup>2</sup>)の6.2%であった。リチウム金属は、負極PASに対し、250 mA h/g相当である。電解液は、上記各実施例と同様とした。電池内の負極PASに対する総リチウム量は、1500 mA h/gであった。2日間室温にて放置後1本を分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていた。

上記電池に、500 mAの定電流で電池電圧が4.2 Vになるまで充電し、その後4.2 Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を12時間行った。次いで、200 mAの定電流で電池電圧が2.0 Vになるまで放電した。この4.2 V-2.0 Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電において電池容量を評価したところ、2000 mA hであった。ま

た、4サイクル目は1000 mAの定電流にて同様の充電を行い、電池容量を評価したところ、1900 mA hであった。エネルギー密度を計算すると、390 Wh/lと大きなものであった。

#### 〔実施例8〕

実施例7と同じ正極、PAS負極及びセパレーターを用い、円筒電池を2個組んだ。正極集電体としては、厚さ240  $\mu$ m(気孔率86%)のステンレス(SUS316)エキスパンドメタル(サンク株式会社製、LW:2 mm, SW:1 mm)を用いた。すなわち、リチウム金属箔を圧着するため、正極の片側に正極活物質を形成しない集電体部分を5.2 cm設けた(正極全長は37.0 cm+5.2 cm)。リチウム金属箔(150  $\mu$ m、5.4 $\times$ 5.2 cm<sup>2</sup>)を正極集電体に圧着したものをを用い、図8のように、負極、正極と対向するように配置して巻き取り円筒電池(18650タイプ)とした。リチウムの面積(28.08 cm<sup>2</sup>)は、正極面積(399.6 cm<sup>2</sup>)の7.0%であった。リチウム金属は、負極PASに対し、250 mA h/g相当である。電解液は、上記各実施例と

同様とした。電池内の負極PASに対する総リチウム量は、 $1500\text{mAh/g}$ であった。2日間室温にて放置後1本を分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていた。

上記電池に、 $200\text{mA}$ の定電流で電池電圧が $2.0\text{V}$ になるまで放電した後、 $500\text{mA}$ の定電流で電池電圧が $4.2\text{V}$ になるまで充電し、その後 $4.2\text{V}$ の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を12時間行った。次いで、 $200\text{mA}$ の定電流で電池電圧が $2.0\text{V}$ になるまで放電した。この $4.2\text{V}-2.0\text{V}$ のサイクルを繰り返し、3回目の放電において電池容量を評価したところ、 $1980\text{mAh}$ であった。また、4サイクル目は $1000\text{mA}$ の定電流同様の充電を行い、電池容量を評価したところ、 $1850\text{mAh}$ であった。エネルギー密度を計算すると

、 $385\text{Wh/l}$ と大きなものであった。

〔比較例6〕

実施例7と同様の方法で、厚さ $180\mu\text{m}$ のPAS負極と、厚さ $290\mu\text{m}$ の正極を得た。この正極（巾 $5.4\times$ 長さ $37.5\text{cm}^2$ ）及びPAS負極（巾 $5.6\times$ 長さ $39.5\text{cm}^2$ ）を用い、厚さ $25\mu\text{m}$ のポリプロピレンセパレータ一用いて、円筒電池を2個組んだ。リチウムは電池内に配置しなかった。電解液は、上記各実施例と同様とした。電池内の負極PASに対する総リチウム量は、 $1250\text{mAh/g}$ であった。

上記電池に、 $500\text{mA}$ の定電流で電池電圧が $4.2\text{V}$ になるまで充電し、その後 $4.2\text{V}$ の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を12時間行った。次いで、 $200\text{mA}$ の定電流で電池電圧が $2.0\text{V}$ になるまで放電した。この $4.2\text{V}-2.0\text{V}$ のサイクルを繰り返し、3回目の放電において電池容量を評価したところ、 $1500\text{mAh}$ であった。また、4サイクル目は $1000\text{mA}$ の定電流同様の充電を行い、電池容量を評価したところ、 $1450\text{mAh}$ であった。エネルギー密度を計算すると、 $290\text{Wh/l}$ であった。

このように、負極由来のリチウム量が $0\text{mAh/g}$ の場合、あるいは正極が本来有するリチウムに加え予めてリチウムを電気化学的に担持しない場合には、充

分な容量が得られなかった。

〔実施例 9〕

実施例 1 と同様の方法で、 $200\text{ }\mu\text{m}$  の P A S 負極を得た。また、 $\text{V}_2\text{O}_5$  (タイプ 2 の正極) 100 重量部、アセチレンブラック 10 重量部を、ポリフッ化ビニリデン粉末 3.5 重量部を N-メチルピロリドン 80 重量部に溶解した溶液とを十分に混合することによりスラリーを得た。このスラリーを厚さ  $240\text{ }\mu\text{m}$  (気孔率 88%) のアルミニウムエ

キスパンドメタル (サンク株式会社製、LW: 2 mm, SW: 1 mm) 両面に成形し、 $750\text{ }\mu\text{m}$  の正極を得た。また、スラリーを厚さ  $120\text{ }\mu\text{m}$  (気孔率 85%) のアルミニウムエキスパンドメタル (サンク株式会社製、LW: 2 mm, SW: 1 mm) 片面に成形し、 $300\text{ }\mu\text{m}$  の正極を得た。

この正極 ( $2.0 \times 3.0\text{ cm}^2$ ) 及び P A S 負極 ( $2.2 \times 3.2\text{ cm}^2$ ) を用い、厚さ  $25\text{ }\mu\text{m}$  のポリプロピレンセパレーターを用いて、図 4 に示した正極、セパレーター、負極を積層した (負極 9 枚) 電池を 2 個組んだ。外側の 2 枚の正極は、上記厚さ  $120\text{ }\mu\text{m}$  のアルミニウムエキスパンドメタルの片面にスラリーを成形して得られた  $300\text{ }\mu\text{m}$  の正極とした。リチウム金属としては、リチウム金属箔 ( $850\text{ }\mu\text{m}$ 、 $2.0 \times 3.0\text{ cm}^2$ ) を厚さ  $80\text{ }\mu\text{m}$  のステンレス網に圧着したものをを用い、正極と対向するように配置した。正極 (片面 2 枚、両面 8 枚) とリチウムを圧着したステンレス網はそれぞれ溶接し、接触させた。リチウムの対向面積 ( $6\text{ cm}^2$ ) は、正極面積 ( $6\text{ cm}^2 \times 18$  (両面 8 枚、片面 2 枚) =  $108\text{ cm}^2$ ) の 5.6% であった。リチウム金属は、負極 P A S に対し、 $1000\text{ mA h/g}$  相当である。電解液は、上記各実施例と同様とした。電池内の負極 P A S に対する総リチウム量は、 $1500\text{ mA h/g}$  であった。7 日間室温にて放置後 1 本を分解したところ、リチウム金属はほぼ完全に無くなっていた。上記電池に、 $150\text{ mA}$  の定電流で電池電圧が  $3.3\text{ V}$  になるまで充電し、 $3.3\text{ V}$  の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を 12 時間行った。次いで、 $70\text{ mA}$  の定電流で電池電圧が  $1.0\text{ V}$  になるまで放電した。この  $3.3\text{ V}-1.0\text{ V}$  のサイクルを繰り返し、3 回目の放電において、電池容量を評価したところ、

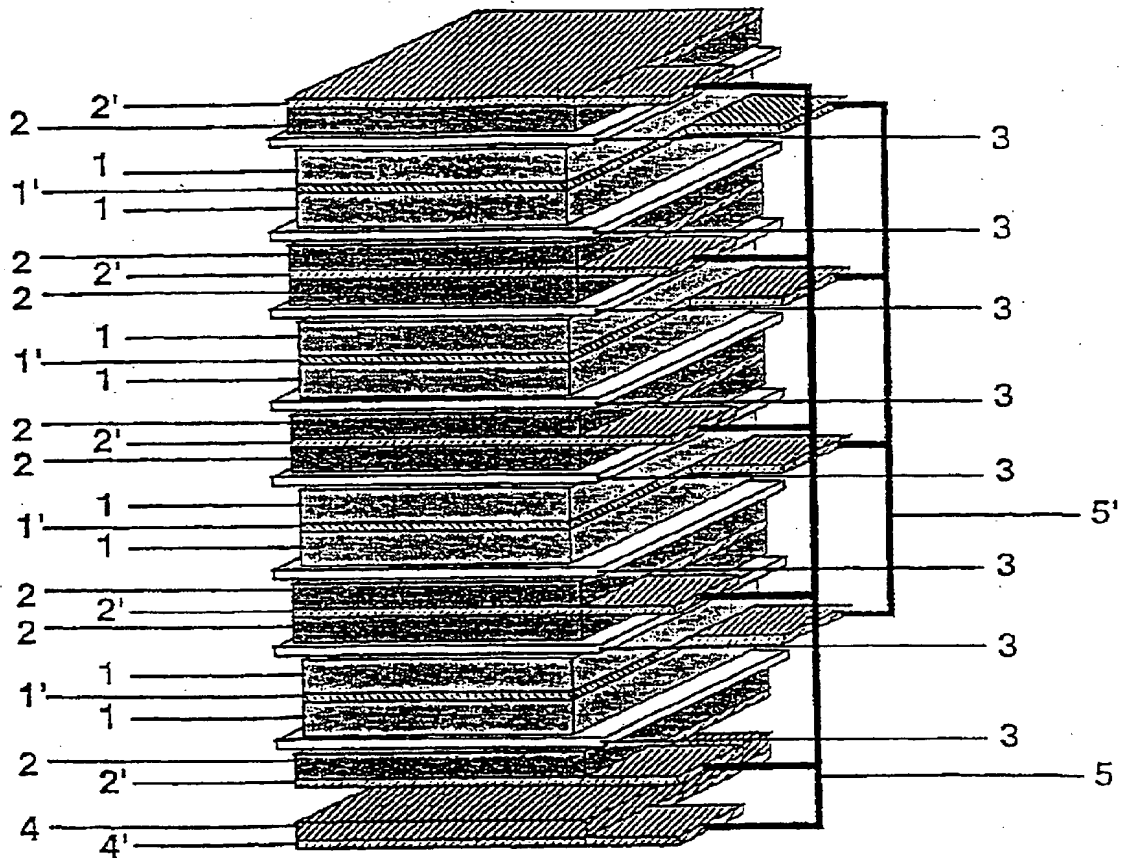
600mAhであった。

### 産業上の利用可能性

以上のように、本発明に係る有機電解質電池は、製造が容易で高容量及び高電圧を有し、充放電特性に優れ、かつ安全性の高い、きわめて有用なものである。

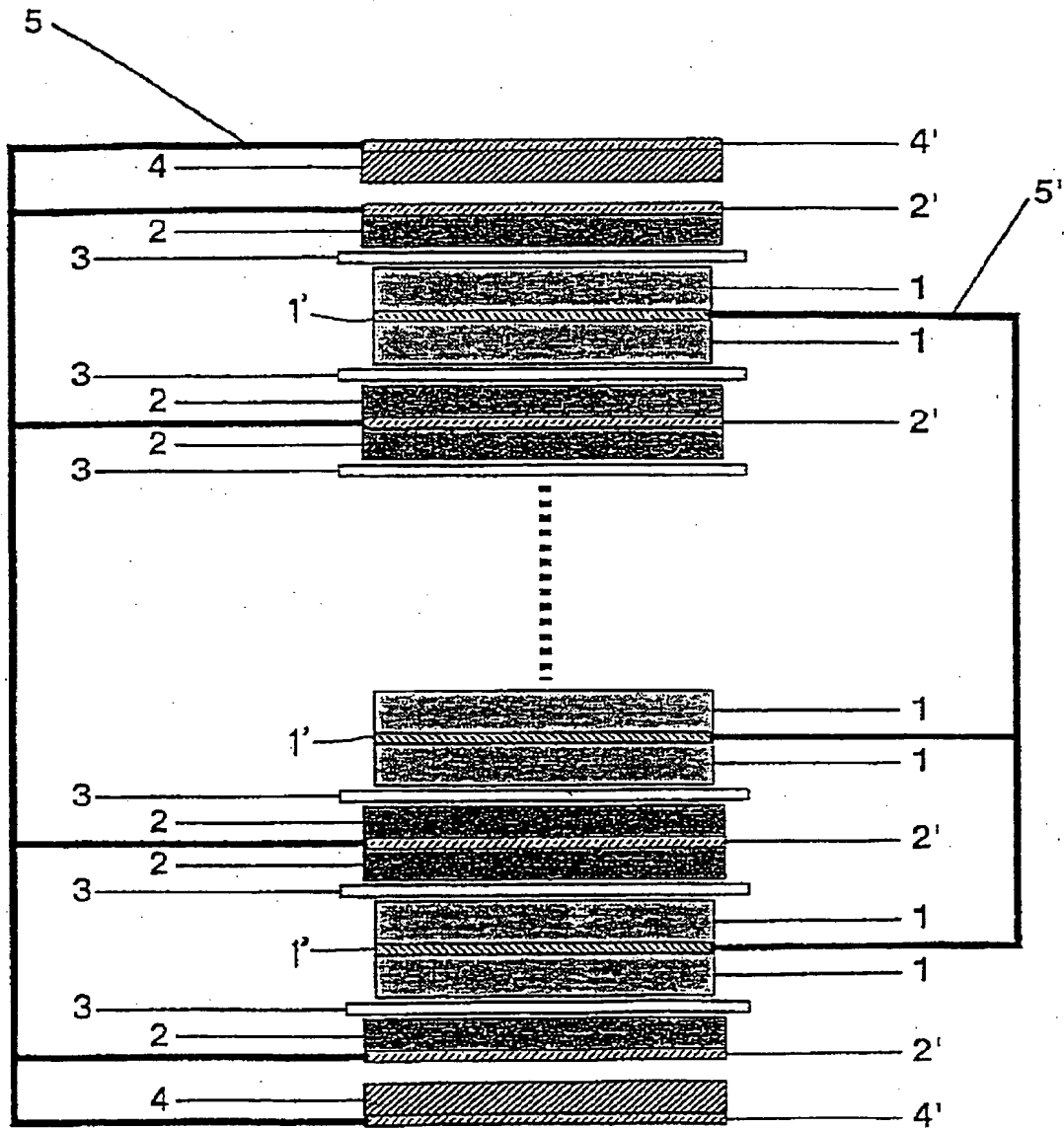
【図1】

図1



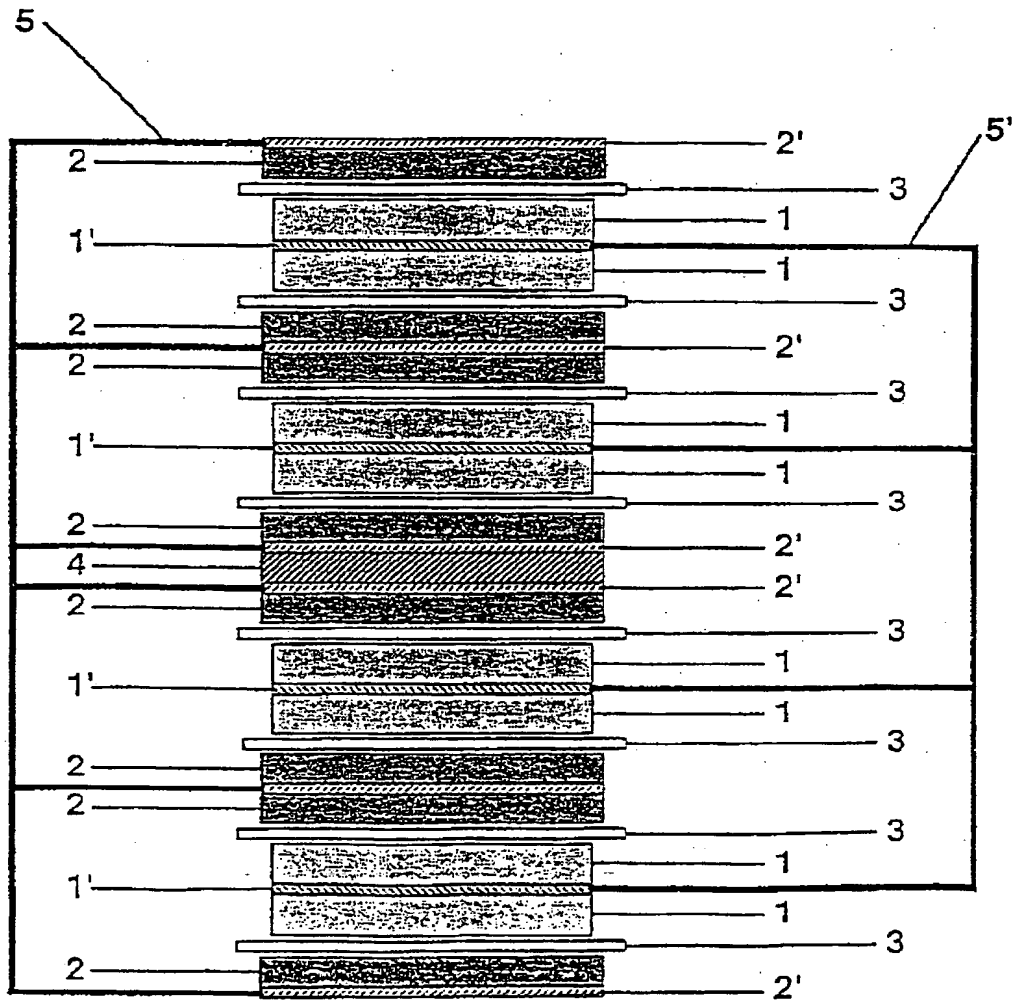
【図2】

図2



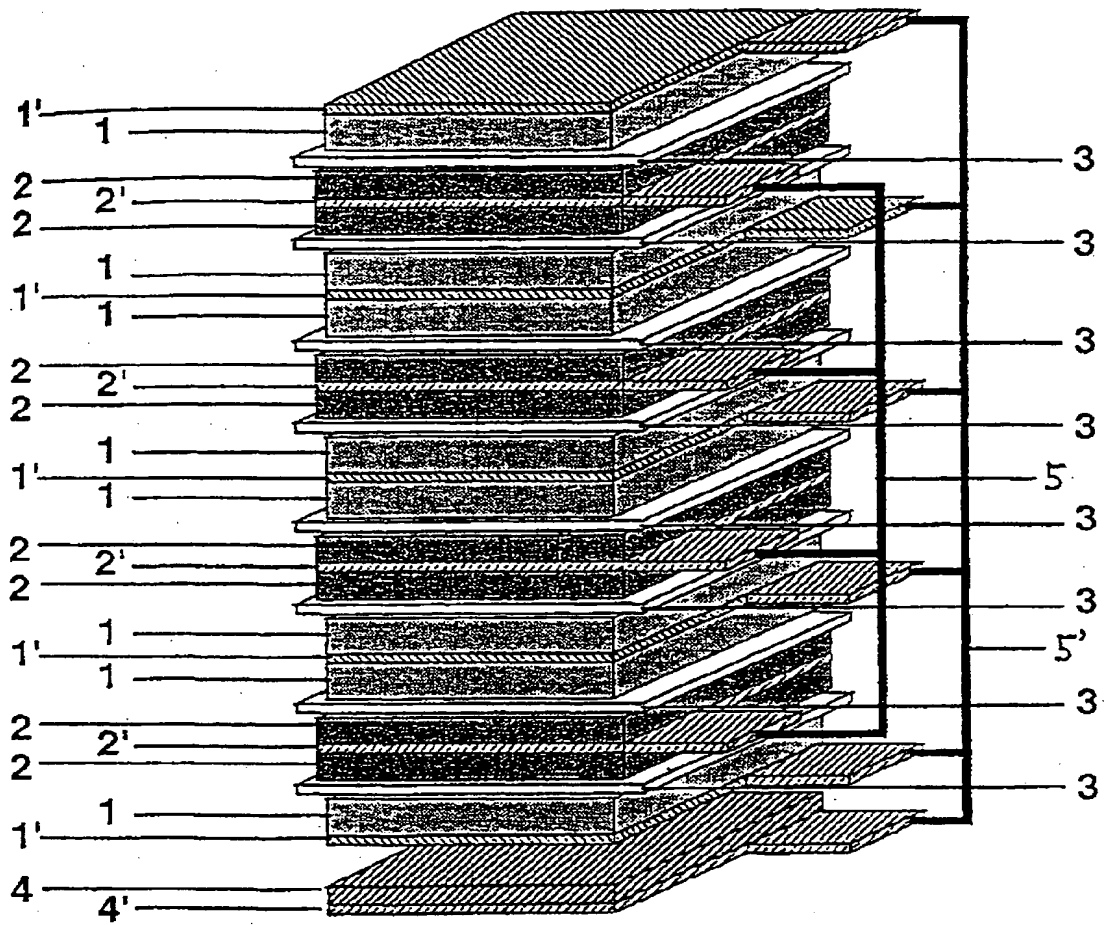
【図3】

図3



【图 4】

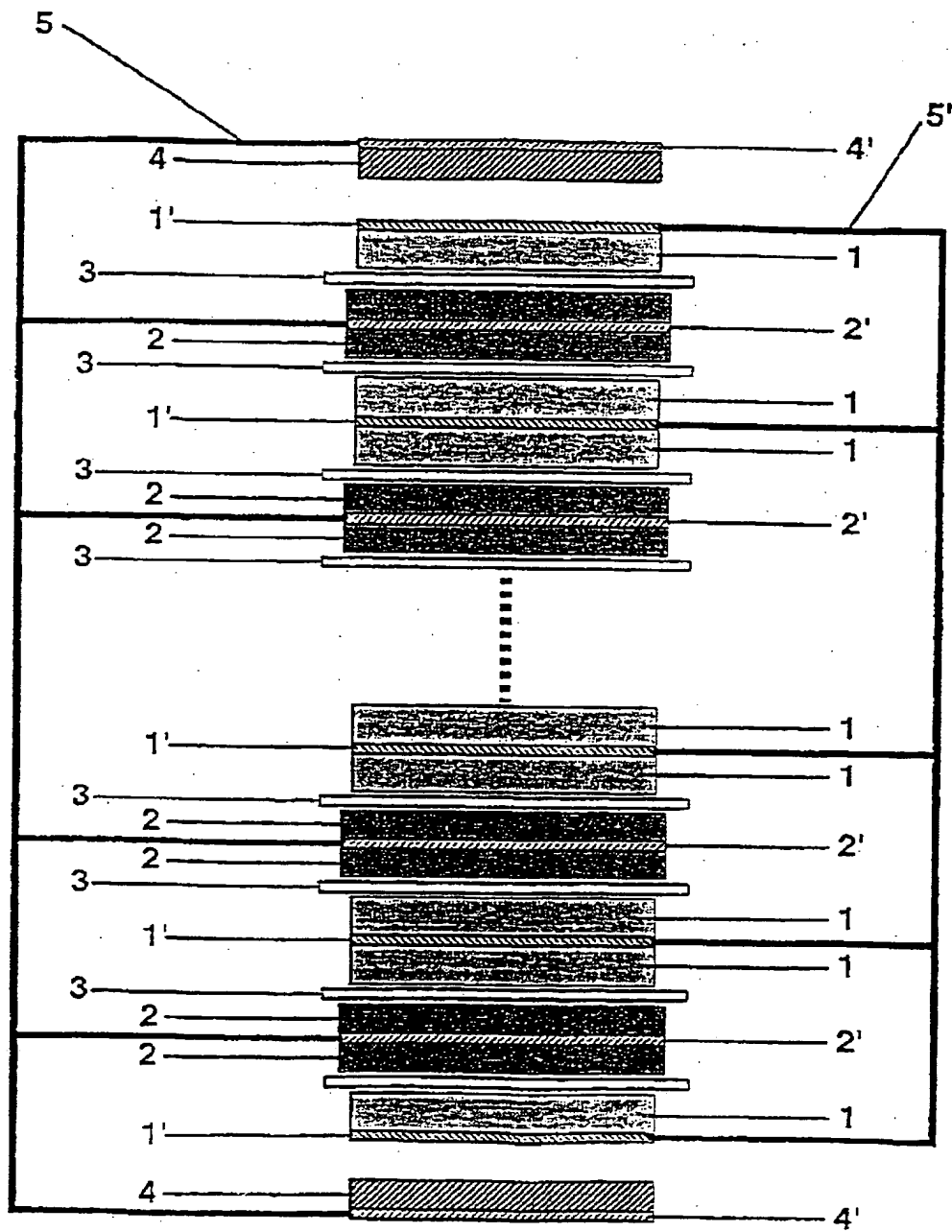
图 4





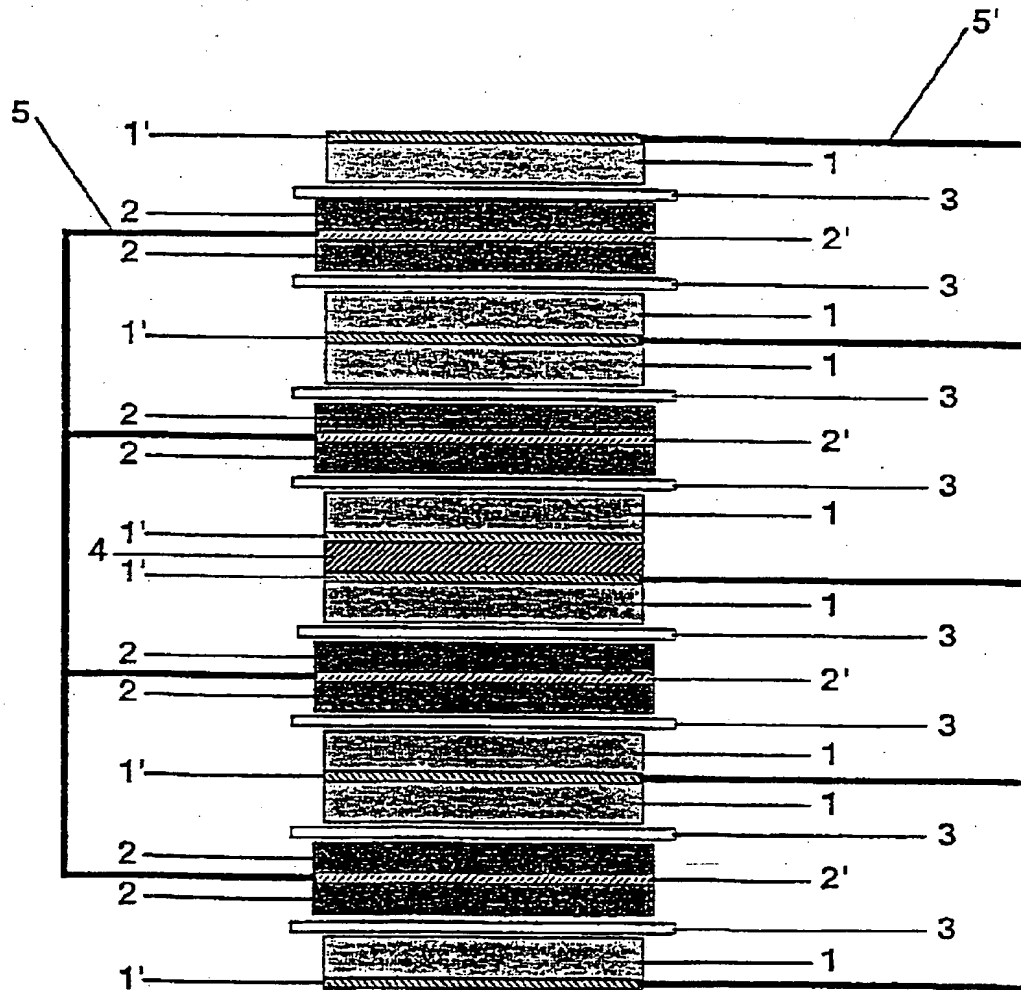
【図5】

図5



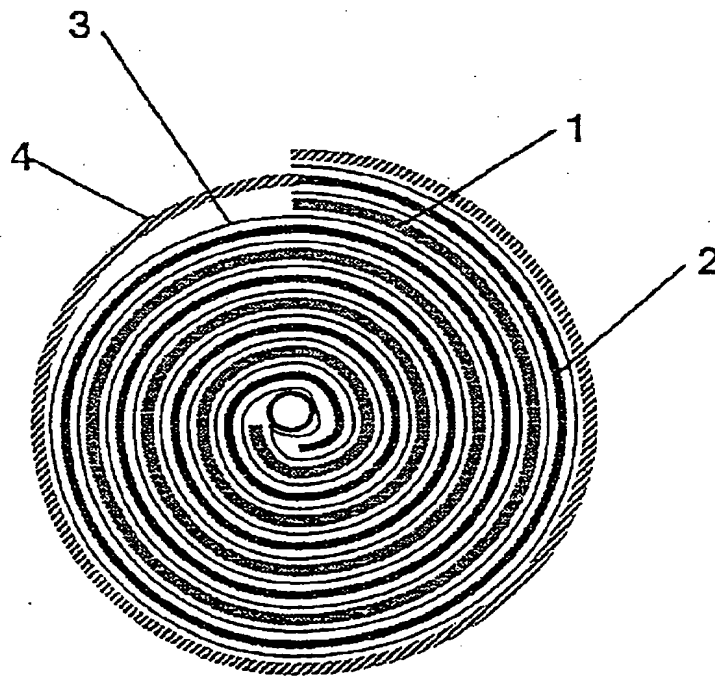
【図6】

図6



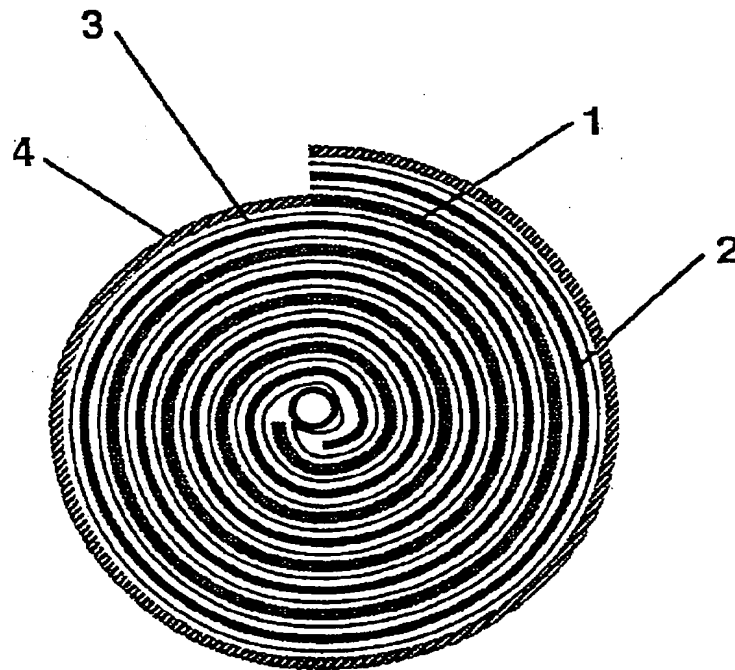
【図7】

図7



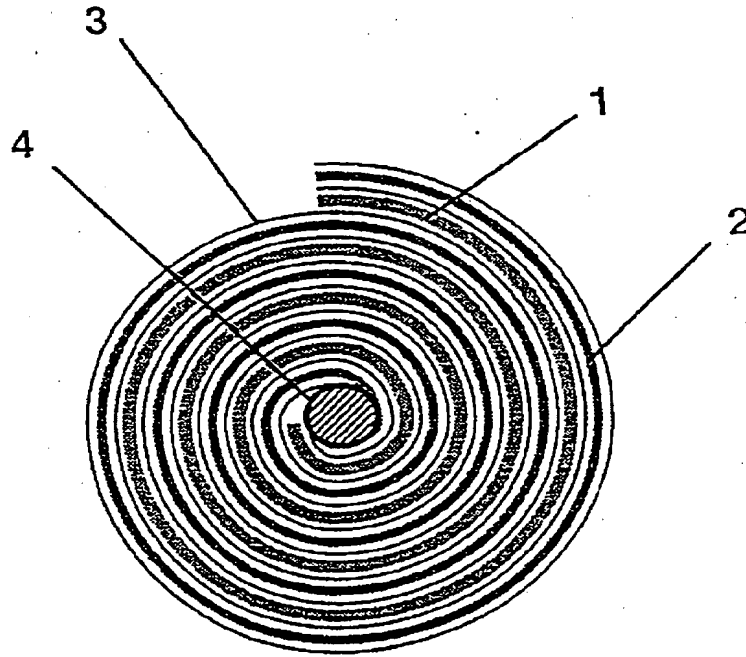
【図8】

図8



【図9】

図9



## 【国際調査報告】

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP98/00187	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl. <sup>8</sup> H01M10/40, H01M4/02, H01M4/60			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl. <sup>8</sup> H01M10/40, H01M4/02, H01M4/60			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1998年 日本国登録実用新案公報 1994-1998年 日本国実用新案登録公報 1996-1998年			
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X Y	JP, 5-144472, A (松下電器産業株式会社), 11. 6月, 1993 (11. 06. 93), 請求項1-2, 第3欄第34-47行, 第5欄第29行-第6欄第29行 (ファミリーなし)	1 2, 3	
Y	WO, 95/08852, A1 (鐘紡株式会社), 30. 3月, 1995 (30. 03. 95), 請求項8-10, 第18頁第10行-第19頁第2行, 第20頁第4行-第22頁第1行, 実施例 & EP, 721230, A1	1-5	
Y	JP, 8-162163, A (鐘紡株式会社), 21. 6月, 1996 (21. 06. 96), 請求項1, 第5欄第24行-第6欄第42行, 第1-2図 (ファミリーなし)	1-5	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
の日後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日	
15. 04. 98		28.04.98	
国際調査機関の名称及びあて先		特許庁審査官 (権限のある職員)	
日本国特許庁 (ISA/JP)		天野 斉	
郵便番号100-8915		4K 9151	
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP98/00187
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 60-235372, A (三洋化成工業株式会社), 22. 11月. 1985 (22. 11. 85), 請求項1-4, 第1図 & US, 4615959, A	1-3
A	JP, 5-41249, A (東洋高砂乾電池株式会社 外1名), 19. 2月. 1993 (19. 02. 93), 請求項2-3, 第2欄第38行-第3欄第21行 (ファミリーなし)	1
X Y	JP, 5-144471, A (松下電器産業株式会社), 11. 6月. 1993 (11. 06. 93), 請求項1-2, 第3欄第33-46行, 第5欄第30行-第6欄第32行 (ファミリーなし)	4 5

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW

(注) この公表は、国際事務局 (WIPO) により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項 (実用新案法第48条の13第2項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。